Lösungsmitteleinflüsse und Spinkopplungen in der Kernmagnetischen Resonanz von ^{17}O

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS ANDREAS CHRIST
aus Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG., Basel
1962

Lösungsmitteleinflüsse und Spinkopplungen in der Kernmagnetischen Resonanz von ^{17}O

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS ANDREAS CHRIST
aus Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG., Basel
1962

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. P. HUBER und PD Dr. P. DIEHL.

Basel, den 20. Februar 1962

Prof. Dr. M. EICHLER
Dekan

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, 36. Jahrgang, Heft 2, 1963

Lösungsmitteleinflüsse und Spinkopplungen in der kernmagnetischen Resonanz von ^{17}O

Summary. Spectra of substances with natural abundance of O^{17} have been observed in solution and at various temperatures, whereas earlier work was limited to pure substances and room temperature.

We have studied chemical shifts of nitro-, aldehyde-, and ketogroups in aliphatic and aromatic compounds. The differences observed are explained by mesomeric effects. Steric hindrance in orthosubstituted nitrobenzenes can be demonstrated.

The chemical shift of carbonyl groups is dependent on solvents. The largest difference measured is of the order of 50 ppm.

O^{17}-P^{31} spin coupling constants between 90 and 200 cps have been observed. For certain molecules it is necessary to work at high temperatures, so that the line width, which is caused by quadrupole relaxation, is reduced to a value slightly below the coupling constant.

1. Einleitung

Die ^{17}O-Kernresonanzspektroskopie hat ihren Ursprung in einer Arbeit aus dem Jahre 1955, in welcher WEAVER, TOLBERT und LA FORCE[1]) die chemischen Verschiebungen von 15 Verbindungen bestimmten. Messungen mit wesentlich erhöhter Genauigkeit erlaubten uns 1961 eine Einteilung der chemischen Verschiebungen von über hundert organischen Verbindungen in Bereiche, die sich bestimmten funktionellen Gruppen zuordnen liessen[2]). Innerhalb dieser Bereiche unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen oft nur um Bruchteile von Linienbreiten.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch vermehrten Zeitaufwand die Messgenauigkeit nochmals erhöht und dadurch die Diskussion kleiner Differenzen ermöglicht. Ferner behandeln wir jetzt insbesondere Erscheinungen, die sich in Flüssigkeitsgemischen und bei veränderlicher Temperatur zeigen, während wir früher alle Flüssigkeiten in reiner Form und bei Zimmertemperatur untersucht haben.

2. Experimentelle Grundlagen

Die Messungen wurden mit Hilfe eines VARIAN-Spektrometers Modell V-4300, bei einer Frequenz von 7,65 MHz, das heisst einem Magnetfeld von ungefähr 13000 Gauss, durchgeführt. Zur Stabilisierung der Nullinie verwendeten wir das Lock-in-Verfahren mit niederfrequenter Modulation (40 Hz). Die Breite der ^{17}O-Resonanzlinien (20 Hz – 2 kHz) macht ein starkes Hochfrequenzfeld notwendig. Die damit verbundene Gefahr einer Übersteuerung des Hochfrequenzverstärkers durch das

unvermeidliche «Leakage» umgingen wir durch geringe hochfrequenzmässige Verstärkung. Der Niederfrequenz-Verstärkungsfaktor betrug bis zu 10^5.

Zur Veränderung der Temperatur wurde mit Hilfe einer einfachen Anordnung Luft von variabler Temperatur durch den Messkopf geblasen. Ein Dewar-Gefäss erwies sich für Temperaturen zwischen + 10°C und + 100°C nicht als notwendig, da Leakage-Veränderungen beim verwendeten Modulationsverfahren keine Rolle spielen.

In der vorliegenden Arbeit sind die chemischen Verschiebungen auf Wasser von natürlicher Isotopenzusammensetzung bezogen. Die Einheit ist 1 ppm = 10^{-6}. Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung gegen stärkeres Magnetfeld. Linienbreiten und Spinkopplungskonstanten werden in Hz gemessen. In unserm Fall gilt 1 ppm = 7,65 Hz.

Die Messgenauigkeit der chemischen Verschiebungen hängt hauptsächlich von der Linienbreite ab. Bei schmalen Linien, mit einer Breite von zum Beispiel 50 Hz oder 6,5 ppm, schätzen wir den Fehler auf 1 bis 2 ppm, bei einer Linienbreite von 500 Hz auf 10 ppm. Suszeptibilitätskorrekturen liegen in der Grössenordnung von 1 ppm und können deshalb vernachlässigt werden.

Die Messgenauigkeit der Spinkopplungskonstanten ($\pm$ 5 bis $\pm$ 20 Hz) ist durch das Verhältnis der Spinkopplung zur Linienbreite festgelegt.

Da die Linienbreite durch Modulationseffekte und Sättigung beeinflusst wird[3]), muss die Linie für eine möglichst genaue Bestimmung der natürlichen Breite unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen werden. Der Fehler beträgt dann schätzungsweise 10–20%. Bei nur einer Aufnahme muss mit Fehlern bis 50% gerechnet werden.

Weitere Einzelheiten, wie zum Beispiel Angaben über das Eichverfahren und die Empfindlichkeit, finden sich in einer früheren Arbeit[2]).

3. Substituenteneffekte

Der Bereich der chemischen Verschiebungen von ^{17}O-Kernresonanzlinien erstreckt sich von + 50 bis − 800 ppm[2]). Innerhalb dieses Gebiets können funktionelle Gruppen deutlich unterschieden werden, so zum Beispiel liegen alle Carboxylgruppen zwischen − 240 und − 256 ppm, alle Ketogruppen zwischen − 544 und − 572 ppm usw. Während für die Lage dieser Gruppen innerhalb des totalen Verschiebungsbereichs bis jetzt jede Theorie fehlt, erlauben einfache Betrachtungen über mesomere Effekte und Wasserstoffbrücken eine qualitative Deutung der feinern Unterschiede chemischer Verschiebungen innerhalb des Bereichs einer funktionellen Gruppe. Dies soll im Folgenden am Beispiel der Nitrogruppe in aliphatischen und aromatischen Verbindungen sowie für Aldehyde und Ketone gezeigt werden. Dabei sind die chemischen Verschiebungen in reinen Flüssigkeiten oder konzentrierten Lösungen in Acetonitril gemessen. Lösungsmitteleinflüsse müssen, wie aus Abschnitt 4.2 hervorgeht, nur bei o-Nitrophenol, o-Nitroanilin und Salicylaldehyd, die Wasserstoffbrücken bilden können, berücksichtigt werden. In diesen Fällen erscheint die Resonanz der Nitro- und Carbonylgruppe bei höherem Feld. Aus den Messungen geht allerdings nicht hervor, ob es sich um zwischen- oder innermolekulare Wechselwirkungen handelt.

3.1. *Nitroverbindungen*

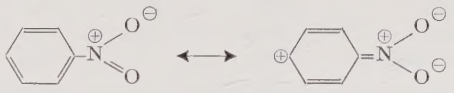
Ein Vergleich von Nitrobenzol (– 569 ppm) mit aliphatischen Nitroverbindungen (– 600 bis – 606 ppm) zeigt eine auffallende Abweichung in der chemischen Verschiebung (Tabelle 1, Figur 1). Die Erklärung für diese Verschiebung um etwa 30 ppm

Tabelle 1

Chemische Verschiebung der einfachsten Nitroverbindungen, in ppm, bezogen auf H_2O = 0 ppm.

Name	Chemische Verschiebung ppm
Nitromethan	– 604
Nitroäthan	– 600
1-Nitropropan	– 602
2-Nitropropan	– 606
Nitrobenzol	– 569

nach höherem Feld ist wohl in der mesomeren Wechselwirkung der Nitrogruppe mit dem Benzolring zu suchen ([4]) S. 575):



Der Sauerstoff ist im Nitrobenzol negativer als in aliphatischen Nitroverbindungen. Man erwartet deshalb auf Grund eines Vergleichs mit der ^{19}F-Resonanz ([5]) S. 172) und früheren Messungen ([2]) S. 876) eine Verkleinerung des paramagnetischen Terms und damit eine Linienverschiebung nach höherem Feld.

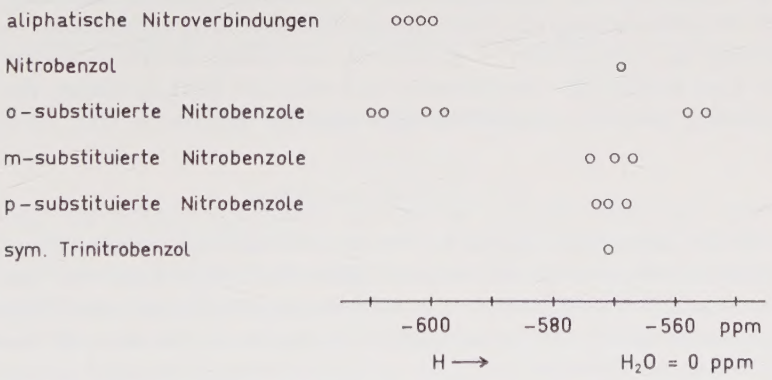


Fig. 1

Chemische Verschiebungen von Nitroverbindungen.

Die mesomere Wechselwirkung ist am stärksten, wenn die Nitrogruppe und der Benzolring in einer Ebene liegen. Diese ebene Anordnung wird durch grosse Substi-

tuenten in ortho-Stellung zur Nitrogruppe verhindert und damit die Mesomerie gestört ([4]) S. 578). Dementsprechend zeigen die meisten ortho-substituierten Nitrobenzole bei gleichem Feld wie die aliphatischen Nitroverbindungen Resonanz, während meta- und para-substituierte Nitrobenzole gegenüber Nitrobenzol keine chemische Verschiebung aufweisen (Tabelle 2, Figur 1).

Tabelle 2

Chemische Verschiebung der Nitrogruppe in substituierten Nitrobenzolen, in ppm, bezogen auf H_2O = 0 ppm.

Name	Substituent	Chemische Verschiebung der Nitrogruppe ppm		
		ortho	meta	para
Nitroanisol	$-OCH_3$	− 601		− 571
Nitrotoluol	$-CH_3$	− 598	− 574	− 568
Chlornitrobenzol	−Cl	− 610	− 567	
Fluornitrobenzol	−F			− 573
Dinitrobenzol	$-NO_2$	− 608	− 570	
Nitrophenol	−OH	− 555		
Nitroanilin	$-NH_2$	− 558		
sym. Trinitrobenzol	$-NO_2$		− 571	

Die Linien von o-Nitrophenol und o-Nitroanilin sind gegenüber Nitrobenzol nach höherem Feld verschoben und nicht, wie die übrigen o-substituierten Nitrobenzole, nach tieferem Feld. Dies kommt vermutlich durch das Zusammenwirken mehrerer Effekte zustande: Da die Hydroxyl- und die Aminogruppe zu klein sind, um die mesomere Wechselwirkung der Nitrogruppe mit dem Ring aufzuheben, wirken sie hauptsächlich auf Grund ihrer + M-Effekte, das heisst die Wechselwirkung wird verstärkt. Eine zusätzliche Verschiebung nach höherem Feld ist infolge Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Nitrogruppe und der Hydroxyl- oder Aminogruppe möglich.

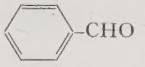
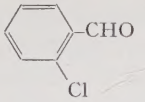
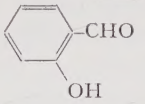
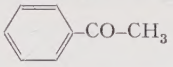
3.2. *Aldehyde und Ketone*

Ähnliche Erscheinungen wie bei Nitrobenzol und seinen Derivaten treten auch bei aromatischen Aldehyden und Ketonen auf. Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass die Linie von Benzaldehyd gegenüber den vergleichbaren aliphatischen Aldehyden um etwa 30 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Bei den Ketonen ist der Unterschied etwas kleiner, so zum Beispiel beträgt er zwischen Acetophenon und Aceton 26 ppm. Wie bei Nitrobenzol lassen sich diese Verschiebungen durch die mesomere Wechselwirkung mit dem Benzolring erklären. Im o-Chlorbenzaldehyd liegt die Linie sowohl durch die teilweise Aufhebung des mesomeren Effekts als auch wegen des − I-Effekts des Chlors bei tieferem Feld als im unsubstituierten Benzaldehyd. Im Anisaldehyd scheint, im Gegensatz zur entsprechenden Nitroverbindung (p-Nitroanisol), die meso-

mere Wechselwirkung durch den + M-Effekt der Methoxygruppe verstärkt zu sein, entsprechend erscheint hier die Resonanzlinie der Aldehydgruppe bei höherem Feld. Zu der besonders ausgeprägten Verschiebung im Salicylaldehyd trägt neben dem mesomeren Effekt eine Wasserstoffbrücke bei.

Tabelle 3

Chemische Verschiebung einiger Aldehyde und Ketone, in ppm, bezogen auf H_2O = 0 ppm.

Name	Struktur	Chemische Verschiebung ppm
Acetaldehyd	CH_3–CHO	– 595
Propionaldehyd	C_2H_5–CHO	– 582
n-Butyraldehyd	C_3H_7–CHO	– 589
Benzaldehyd		– 561
o-Chlorbenzaldehyd		– 570
Anisaldehyd		– 536
Salicylaldehyd		– 498
Aceton	CH_3–CO–CH_3	– 572
Aethylmethylketon	C_2H_5–CO–CH_3	– 563
Acetophenon		– 546

4. Lösungsmitteleinflüsse

4.1. *Einleitung*

Die Lage der Kernresonanzlinien eines gelösten Stoffes hängt oft vom Lösungsmittel ab. Diese Lösungsmitteleinflüsse müssen als Störung bei der Diskussion der chemischen Verschiebung berücksichtigt werden. Wenn auch die grösste von uns beobachtete Linienverschiebung durch Lösungsmitteleinflüsse (60 ppm) im Vergleich zum ganzen Bereich der chemischen Verschiebungen der ^{17}O-Resonanz (800 ppm) klein ist, so wird sie doch vergleichbar mit den Unterschieden der chemischen Verschiebungen einer bestimmten funktionellen Gruppe in verschiedenen Verbindungen (Abschnitt 3). Zum Beispiel unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von Formamid und Dimethylformamid, gemessen in den reinen Flüssigkeiten, um 20 ppm [2]). Dieser Unterschied lässt sich weitgehend auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückführen. Verdünnt man nämlich beide Amide mit Aceton, so wird die Linie

von Formamid stark nach tieferem Feld verschoben, während die Linie von Dimethylformamid nur eine kleine Verschiebung erfährt. Durch Extrapolation lässt sich abschätzen, dass die beiden Amide bei unendlicher Verdünnung in Aceton ungefähr an derselben Stelle Resonanz zeigen würden. Dieses Verhalten kann durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Aminogruppe und der Carbonylgruppe des Formamids erklärt werden (Abschnitt 4.2). Im Dimethylformamid ist keine derartige Wasserstoffbrückenbildung möglich.

Bei der Protonenresonanz umgeht man das Problem der Lösungsmitteleinflüsse normalerweise dadurch, dass man alle Verbindungen bei starker Verdünnung in demselben Lösungsmittel, zum Beispiel Hexan, untersucht. Bei der ^{17}O-Resonanz ist dies aus Intensitätsgründen nicht möglich. Hier können die chemischen Verschiebungen nur in reinen Flüssigkeiten oder stark konzentrierten Lösungen gemessen werden. Desgleichen sind wir gezwungen, Lösungsmitteleffekte allgemein bei geringer Verdünnung (Volumenverhältnis 1 : 1) zu untersuchen. Einzelne Messungen bei stärkerer Verdünnung bestätigen allerdings, dass im Falle der ^{17}O-Resonanz schon die Verschiebung bei geringer Verdünnung ein vernünftiges Mass der Verschiebung bei unendlicher Verdünnung darstellt.

Die Messung dieser Lösungsmitteleinflüsse ermöglicht uns, Aussagen über die Art der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu machen. Dabei kommt in der ^{17}O-Resonanz vor allem das Studium von Wasserstoffbrücken in Frage. Um einen Überblick zu erhalten, haben wir den Einfluss einiger Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung verschiedenartiger Verbindungen untersucht. Es zeigte sich dabei, dass nur bei Verbindungen mit Carbonylgruppen, nämlich bei Aceton, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Formamid und Dimethylformamid lösungsmittelabhängige Linienverschiebungen auftreten. Bei allen übrigen Verbindungen wie Wasser, Methanol, Diäthyläther, Ameisensäure und Nitromethan fanden wir keine Verschiebungen. Im Spektrum von Ameisensäuremethylester wird nur die Linie des Carbonylsauerstoffs verschoben, während diejenige des Brückensauerstoffs unverändert bleibt.

Da die Resonanzlinie der Carbonylgruppe in allen Verbindungen ungefähr die gleiche Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt, beschränkten wir uns für die weitern Messungen auf ein Beispiel einer Carbonyl-Verbindung: Aceton. So diskutieren wir im Abschnitt 4.2 den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Resonanzlinie des Acetons und im Abschnitt 4.3 machen wir eine Aussage über die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke zwischen Wasser und Aceton.

4.2. *Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln*

In der Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. In Hexan und Tetrachlorkohlenstoff liegt die Resonanzlinie des Acetons bei tiefem Feld, in Wasser, Ameisensäure und Phenol bei hohem Feld. Diese letzten drei Lösungsmittel sind als gute Protonen-Donatoren für Wasserstoffbrücken bekannt. Es liegt daher nahe, die Linienverschiebungen auf Wasserstoffbrücken zwischen dem Lösungsmittel und dem Sauerstoff des Acetons zurückzuführen. Diese Annahme wird durch einen gewissen Zusammenhang mit den Verschiebungen der Infrarot- oder Ramanlinien der Carbonylgruppe bekräftigt, da einerseits mit der Verschiebung der Kernresonanzlinie nach höherem Feld eine Verschiebung

der Infrarot-Absorptionslinie nach tieferer Frequenz einhergeht (Tabelle 4), andererseits die lösungsmittelabhängigen Verschiebungen der Infrarot-Carbonylbande weitgehend durch Wasserstoffbrückenbildung gedeutet werden[6])[7]).

Tabelle 4

Chemische Verschiebung von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln.
δ = Chemische Verschiebung in ppm, bezogen auf Wasser = 0 ppm. δ_A = Chemische Verschiebung in ppm, bezogen auf Aceton = 0 ppm. $\Delta\nu/\nu$ = Relative Verschiebung der Infrarot-Carbonylbande[6]) oder Raman-Linie (*)[7]). μ = Elektrisches Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle in e.s.E. (Handbook of Chemistry and Physics, 42. Ed., 1960–1961).

Lösungsmittel	δ ppm	δ_A ppm	$\Delta\nu/\nu\ 10^3$	$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.
Hexan	– 580	– 8	– 5,1	0
Tetrachlorkohlenstoff	– 577	– 5	– 2,3	0
Benzol	– 572	0	– 1,1	0
Aceton	– 572	0	0	2,9
Dimethylformamid	– 570	+ 2		
Chloroform	– 570	+ 2	+ 1,8	1,0
Acetonitril	– 568	+ 4	0	3,8
Anilin	– 566	+ 6	+ 6,9	1,5
Nitromethan	– 565	+ 7	+ 1,8	3,4
Aethanol	– 564	+ 8	+ 3,5	1,7
Methanol	– 560	+ 12		1,7
Formamid	– 560	+ 12		3,2
Phenol	– 552	+ 20	+ 8,8*	1,4
Wasser	– 535	+ 37	+ 8,2*	1,8
Ameisensäure	– 532	+ 40		1,5

Eine genauere Betrachtung der Tabelle 4 zeigt, dass die Wasserstoffbrückenbildung nicht alle Verschiebungen zu erklären vermag. So zum Beispiel wird die Linie durch Nitromethan und Acetonitril, die keine Wasserstoffbrücken bilden, ebenfalls stark nach hohem Feld verschoben. Auch reines Aceton zeigt eine merkliche Verschiebung gegenüber der Lösung in Hexan.

Eine mögliche Erklärung dieser Tatsachen liegt im Bindungszustand der Carbonylgruppe. Dieser lässt sich durch die Mesomerie $\rangle C{=}O \leftrightarrow \rangle \overset{\oplus}{C}{-}\overset{\ominus}{O}$ beschreiben ([4]) S. 278). Verschiedene Messungen weisen darauf hin, dass im allgemeinen die ^{17}O-Resonanzlinie der aufgerichteten Struktur bei höherem Feld liegt als die Linie der unpolaren Carbonylgruppe (Abschnitt 3). Bekanntlich begünstigen Wasserstoffbrücken die aufgerichtete Struktur ([4]) S. 678), rufen also eine Linienverschiebung nach höherem Feld hervor. Eine ähnliche Wirkung haben aber auch Lösungsmittelmoleküle mit einem starken elektrischen Dipolmoment, wie Acetonitril und Nitromethan.

In Äthern und Alkoholen ist der Sauerstoff nur einfach gebunden. Wasserstoffbrücken bewirken hier höchstens eine kleine Veränderung der Ladungsdichte am Sauerstoff, die jedoch zu keiner messbaren chemischen Verschiebung Anlass gibt ([2]) S. 876).

4.3. *Aceton in Wasser, Bestimmung der Komplexbindungsenergie*

Wie bereits erwähnt, gestattet das Studium von Lösungsmitteleffekten in gewissen Fällen die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und -Energien. Es sind dazu im allgemeinen Messungen von chemischen Verschiebungen als Funktion von Konzentration und Temperatur nötig. Im Folgenden haben wir, wie in Figur 2 dargestellt wird, das System Wasser-Aceton untersucht, das sich durch besonders grosse Lösungsmitteleffekte auszeichnet.

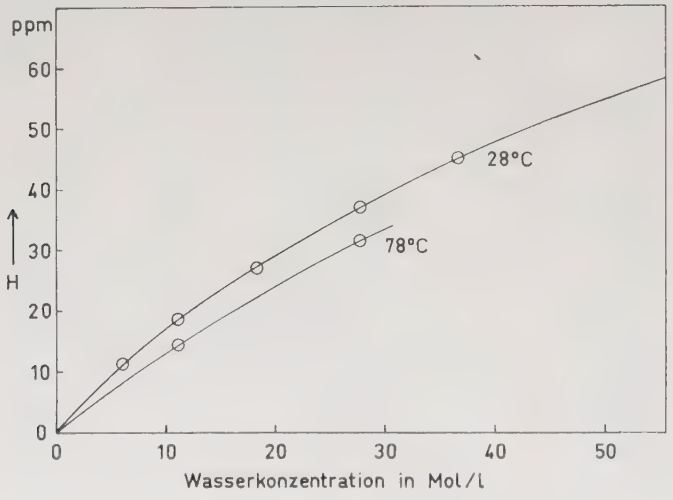


Fig. 2

Chemische Verschiebung von Aceton in Mischungen von Aceton und Wasser. (In ppm, bezogen auf reines Aceton = 0 ppm.)

Wenn man annimmt, dass die Linienverschiebungen ausschliesslich auf einer Wasserstoffbrückenbildung zwischen Aceton und Wasser beruhen, so gilt:

$$\delta = \frac{c_{AB}}{c_A + c_{AB}} D, \tag{1}$$

c_A = Gleichgewichtskonzentration von Aceton in Mol/Liter,
c_B = Gleichgewichtskonzentration von Wasser in Mol/Liter,
c_{AB} = Gleichgewichtskonzentration des Aceton-Wasser-Komplexes in Mol/Liter,
D = Chemische Verschiebung des reinen Komplexes.

Der Nullpunkt der chemischen Verschiebung δ ist in diesem Falle die Lage der Resonanzlinie von reinem Aceton.

Man könnte versuchen, aus dem Verlauf der Verschiebung als Funktion der Konzentration eine Gleichgewichtskonstante der Reaktion $A + B \rightleftarrows AB$ zu berechnen:

$$\frac{c_{AB}}{c_A c_B} = K_c. \tag{2}$$

Da aber das Massenwirkungsgesetz in dieser einfachen Form nur in verdünnten Lösungen gilt, ist es nicht möglich, ohne die Kenntnis der Aktivitäten eine Gleichgewichtskonstante zu bestimmen.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der Berechnung der Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke, für welche man auf Grund von Messungen der Linienverschiebungen bei kleinen Wasserkonzentrationen eine untere Grenze angeben kann[8]). In diesem Grenzfall wird die Mischung als verdünnte Lösung von Wasser in Aceton angesehen, und das Massenwirkungsgesetz, Gleichung 2, ist gültig. Aus (1) und (2) folgt dann

$$\delta = \frac{K_c c_B}{1 + K_c c_B} D \tag{3}$$

und wegen $K_c c_B \ll 1$

$$\delta = K_c c_B D . \tag{4}$$

Die in dieser Formel auftretende Wasser-Gleichgewichtskonzentration c_B, das heisst die Konzentration von Wasser, das keine Wasserstoffbrücke mit Aceton bildet, muss nun durch die von der Einwaage her bekannte Wasser-Gesamtkonzentration $c_W = c_B + c_{AB}$ ausgedrückt werden. Dabei soll die Assoziation des Wassers bei kleinen Wasserkonzentrationen vernachlässigt werden:

$$c_B = \frac{c_W}{1 + K_c c_A} . \tag{5}$$

Wir erhalten dann für den Grenzfall verschwindender Wasserkonzentration:

$$\delta = \frac{K_c D}{1 + K_c c_A} c_W \tag{6}$$

und

$$\left(\frac{d\delta}{dc_W}\right)_{c_W \to 0} = \frac{K_c D}{1 + K_c c_A} = \frac{D}{\frac{1}{K_c} + c_A} . \tag{7}$$

Diesem Differentialquotienten entspricht in der Figur 2 die Steigung der Kurven im Nullpunkt. Das Verhältnis dieser Steigungen bei den Temperaturen $T_1 = 28°C$ und $T_2 = 78°C$ hat den Wert 1,5. Daraus berechnen wir nach Gleichung 7:

$$\frac{\frac{1}{K_{c,2}} + c_A}{\frac{1}{K_{c,1}} + c_A} = 1{,}5 \tag{8}$$

oder

$$\frac{K_{c,1}}{K_{c,2}} = 1{,}5 + 0{,}5\, K_{c,1}\, c_A . \tag{9}$$

Die Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2, $K_{c,1}$ und $K_{c,2}$, sind, wie oben erklärt wurde, nicht messbar. Hingegen folgt aus der Gleichung 9: $K_{c,1}/K_{c,2} \geqq 1{,}5$.

Mit dem Ansatz $K_c = K_0 \cdot e^{E/RT}$ gilt für die Bindungsenergie E der Wasserstoffbrücke zwischen Wasser und Aceton:

$$\left.\begin{aligned} E &= R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{c,1}}{K_{c,2}}, \\ &= R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln (1{,}5 + 0{,}5\, K_{c,1}\, c_A) \geqq R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln 1{,}5 . \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Durch Einsetzen der Werte $T_1 = 301°\,\mathrm{K}$ und $T_2 = 351°\,\mathrm{K}$ finden wir:

$$E \geqq 1{,}7 \text{ kcal/Mol}.$$

Unter Annahme einer auf Grund anderer Messungen vermuteten schwachen Komplexbildung[9]), $K_c\, c_A = c_{AB}/c_B \ll 1$, gilt das Gleichheitszeichen.

5. Spinkopplungen

5.1. *Bedingungen für sichtbare Linienaufspaltungen*

Messbare Linienaufspaltungen infolge indirekter Spin-Spin-Wechselwirkung sind bei der ^{17}O-Kernresonanz nur in wenigen Fällen zu erwarten. Insbesondere wird man Spinkopplungen mit den direkt benachbarten Kernen suchen, da ja die Kopplungskonstante im allgemeinen mit wachsender Entfernung der Kerne abnimmt und schliesslich wegen der Breite der ^{17}O-Resonanzlinien nicht mehr zu sichtbaren Aufspaltungen führt.

Für den koppelnden Nachbarkern gelten nun einige sehr einschränkende Bedingungen: Erstens muss seine Lebensdauer in einem bestimmten Zustand genügend lang, das heisst, seine transversale Relaxationszeit genügend gross sein: $T_2 > \sqrt{2}/2\pi J$ (J = Spinkopplungskonstante). Bei $T_2 \leqq \sqrt{2}/2\pi J$ wird die ^{17}O-Resonanzlinie nur mehr oder weniger verbreitert. Diese Bedingung wird allgemein von Kernen mit Spin 1/2 erfüllt, da diese keine durch Quadrupolwechselwirkung verkürzte Relaxationszeit aufweisen.

Falls man von künstlicher Isotopenanreicherung absieht, muss man als zweite Bedingung festlegen, dass der Nachbarkern eine natürliche Häufigkeit von mindestens 20% besitzen soll. Bei geringerer Häufigkeit kann die aufgespaltene ^{17}O-Resonanzlinie von der Hauptlinie überdeckt werden und geht ausserdem im Rauschen unter.

Diese beiden Bedingungen, Spin 1/2 und natürliche Häufigkeit mindestens 20%, werden von 13 Kernen erfüllt, nämlich ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P, ^{89}Y, ^{103}Rh, ^{107}Ag, ^{109}Ag, ^{129}Xe, ^{169}Tm, ^{195}Pt, ^{203}Tl, ^{205}Tl und ^{207}Pb. Die meisten davon bilden aber mit Sauerstoff keine kovalenten Bindungen, jedenfalls nicht in flüssigen oder wenigstens leicht löslichen Verbindungen. Es bleiben schliesslich nur noch die Kerne ^{1}H, ^{19}F und ^{31}P übrig, bei denen man hoffen kann, eine Spinkopplung mit ^{17}O zu finden. Praktisch kommen sogar nur ^{1}H und ^{31}P in Frage, da Fluor-Sauerstoff-Verbindungen extrem

schwer zugänglich sind. Eine Proton-Sauerstoff-Kopplung von 73,5 ± 2 Hz wurde von REUBEN et al.[10]) an $H_2{}^{17}O$, verdünnt in Aceton, gemessen. Die Phosphor-Sauerstoff-Kopplung soll im folgenden Abschnitt (5.2) behandelt werden.

5.2. *Spinkopplung zwischen Sauerstoff und Phosphor*

Die Spinkopplung zwischen ^{17}O und ^{31}P führt in den wenigsten Fällen zu einer Aufspaltung der ^{17}O-Resonanzlinie in zwei getrennte Linien, da die Kopplungskonstanten J_{OP} von der gleichen Grössenordnung wie die Linienbreiten der ^{17}O-Resonanz sind (Tabelle 5). An Stelle der Aufspaltung wird unter gewissen Bedingungen, die im Folgenden diskutiert werden, eine Veränderung der Linienform beobachtet.

Tabelle 5

Chemische Verschiebung, Spinkopplung und Linienbreite einiger Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen. δ = Chemische Verschiebung in ppm, bezogen auf H_2O = 0 ppm. J_{OP} = Spinkopplungskonstante in Hz. $\Delta\nu_{1/2}$ = Natürliche Linienbreite in Hz. T = Messtemperatur in °C.

Name	Struktur	δ ppm	J_{OP} Hz	$\Delta\nu_{1/2}$ Hz	T °C
Unterphosphorige Säure	H_3PO_2	− 84	115	95	28
Phosphorige Säure	H_3PO_3	−102	106	90	80
Phosphorsäure	H_3PO_4	− 79		190	90
Trimethylphosphit	$P(OCH_3)_3$	− 45	154	80	28
Triäthylphosphit	$P(OC_2H_5)_3$	− 80	150	150	28
Trimethylphosphat	$OP(OCH_3)_3$	− 19	90	75	80
		− 68	165	45	80
Triäthylphosphat	$OP(OC_2H_5)_3$	− 66		350	28
Dimethylphosphit	$OPH(OCH_3)_2$	− 38	95	55	90
		−101	150	50	90
Dibutylphosphit	$OPH(OC_4H_9)_2$	− 84		800	28
Phosphoroxychlorid	$OPCl_3$	−216	203	50	28

Die theoretischen Linienformen für verschieden grosse Aufspaltungen J bei gleicher Linienbreite Δ sind in der Figur 3 dargestellt. Sie sind entstanden durch additive Überlagerung zweier gleicher, «einfacher Kurven» in verschiedenen Abständen, wobei als «einfache Kurve» ein experimentelles Absorptionssignal von angereichertem $H_2{}^{17}O$ (ca. 1%) gewählt wurde. Das experimentelle Absorptionssignal gleicht einem Dispersionssignal, ist aber in Wirklichkeit durch das Modulationsverfahren als erste Ableitung des Absorptionssignals entstanden. Den Abstand zwischen dem Maximum und dem Minimum bezeichnen wir mit Linienbreite Δ, wobei Δ nicht identisch mit der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ ist, sondern auch noch von den Modulations- und Sättigungsbedingungen abhängt. Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, wird die Linienform für $J/\Delta = 1$ merklich verändert. Bei $J/\Delta = 2$ treten schon zwei fast völlig getrennte Linien auf; für $J/\Delta < 1$ dagegen ist die Linienverformung so gering, dass sie experimentell wegen des meist ungünstigen Verhältnisses von Signal zu Rauschen nicht beobachtbar ist.

Die grösste Aufspaltung und gleichzeitig die schmalste Linie wurde bei Phosphoroxychlorid beobachtet (Tabelle 5). Hier sind die Linien völlig getrennt und die Spinkopplung kann direkt aus dem Abstand bestimmt werden. Bei den andern Verbindungen liessen sich die Linienbreite und die Spinkopplung durch Vergleich der experimentellen Linienform (zum Beispiel Figur 4) mit den theoretischen Kurven der Figur 3 ermitteln.

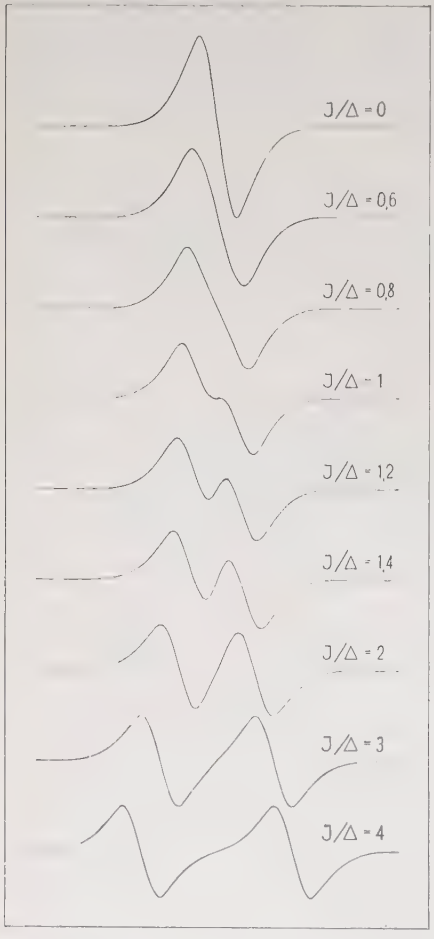


Fig. 3
Theoretische Linienformen für verschieden grosse Aufspaltungen J bei gleicher Linienbreite Δ.

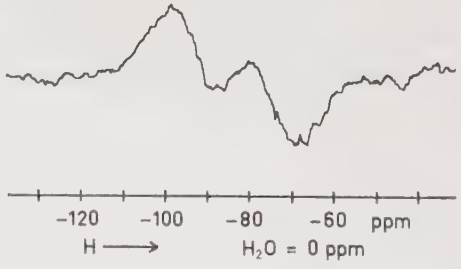


Fig. 4
Spektrum von H_3PO_2.

In phosphoriger Säure, Trimethylphosphat und Dimethylphosphit war die Linienaufspaltung bei Zimmertemperatur, 28°C, nicht sichtbar. Durch Erwärmung konnte jedoch die Viskosität und damit die Linienbreite so stark verringert werden[11]), dass die Spinkopplung messbar wurde. Im Falle von Phosphorsäure und Triäthylphosphat genügte auch eine Linienverschmälerung durch Temperaturerhöhung nicht, um eine Aufspaltung erkennen zu lassen. Die grossen Linienbreiten der Verbindungen Triäthylphosphat und Dibutylphosphit erlaubten weder die Bestimmung der Kopplungskonstanten noch die Diskriminierung von einfach und doppelt gebundenem Sauerstoff.

6. Schlussfolgerungen

Die Hauptschwierigkeit unserer Messungen, die fast ausschliesslich an flüssigen oder leicht löslichen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht und natürlicher Isotopenzusammensetzung durchgeführt wurden, bestand in der geringen Empfindlichkeit. Während im allgemeinen dieses Problem durch Verwendung von Substanzen mit erhöhtem ^{17}O-Gehalt gelöst werden kann, ist zum Beispiel eine tiefergehende Untersuchung von Substituenteneffekten an substituierten Benzolen trotz Anreicherung von ^{17}O nicht möglich. Die für derartige Messungen notwendige Genauigkeit wird nämlich weniger durch ein ungünstiges Verhältnis von Signal zu Untergrund, als durch die grossen Linienbreiten begrenzt. Eine Verbesserung des Verhältnisses von chemischer Verschiebung zu Linienbreite lässt sich einerseits durch Verwendung wesentlich stärkerer Magnetfelder, andererseits durch erhöhte Probentemperatur erreichen. Die Nützlichkeit der zweiten Methode ist allerdings in Frage gestellt, falls die Viskosität der Probe keine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, da dann der apparative Aufwand infolge der notwendigen hohen Temperatur und des dabei auftretenden Dampfdrucks in äusserst ungünstigem Verhältnis zum erzielten Erfolg steht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass wir in der vorliegenden Arbeit die Grenzen der ^{17}O-Resonanz in ihrer Anwendung auf die organische Chemie in verschiedenen Punkten erreicht haben. Grundsätzlich neue Resultate sind nur bei Verwendung stärkerer Felder, hoher Temperaturen oder ^{17}O-Anreicherung zu erwarten.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

Für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise danke ich Herrn PD Dr. P. Diehl und Herrn Prof. Dr. H. Dahn. Besonders aber möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Huber, für die unablässige Unterstützung und Beratung herzlich danken.

Literatur

[1]) H. E. Weaver, B. M. Tolbert & R. C. La Force, J. chem. Physics *23*, 1956 (1955).
[2]) H. A. Christ, P. Diehl, H.-R. Schneider & H. Dahn, Helv. chimica Acta *44*, 865 (1961).
[3]) K. Halbach, Helv. physica Acta *27*, 259 (1954).
[4]) H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
[5]) J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Company, inc., New York, Toronto, London 1959.
[6]) L. J. Bellamy & R. L. Williams, Transactions of the Faraday Society *55*, 14 (1959).
[7]) S. Bhagavantam, J. Phys. Radium *15*, 513 (1954).
[8]) C. M. Huggins & G. C. Pimentel, J. chem. Physics *23*, 1244 (1955).
[9]) G. Mavel, Comptes rendues des séances de l'Academie des Sciences *248*, 1505 (1959).
[10]) J. Reuben, A. Tzalmona & D. Samuel, Proc. Chem. Soc. 353 (1962).
[11]) H. A. Christ & P. Diehl, Colloque AMPERE 1962, Eindhoven.

Curriculum vitae

Am 18. Februar 1934 wurde ich, HANS ANDREAS CHRIST, Bürger von Basel, als Sohn von Dr. med. Andreas Christ und Ruth, geb. Wenk, in Basel geboren.

Vom Herbst 1934 bis zu seinem Tode im Januar 1959 war mein Vater Chefarzt des Krankenhauses in Wattwil, wo ich die Primar- und die Sekundarschule durchlief. Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Kantonsschule St. Gallen und bestand im Herbst 1953 die Reifeprüfung. Seit dem Wintersemester 1953/54 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert und habe hier 1959 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. HUBER die vorliegende Arbeit begonnen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten: E. Baldinger, E. Baumgartner, P. Buchner, R. Conzelmann, H. Dahn, H. Erlenmeyer, M. Fierz, J. O. Fleckenstein, F. Grün, H. Huber, P. Huber, W. Kuhn, E. Miescher, A. Ostrowski, T. Reichstein, E. Schubarth und A. Speiser.